Jahrgang II
1924

Heft 11/12
Seite 169–198

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktion:
Dozent Dr. Rob. Strebinger.

Eigentümer und Herausgeber:
Ing. J. Hellmann.

Redaktion und Administration: **Wien, XIX./2 Eroicagasse 19.**
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. **AMBRONN** (Jena), Professor J. C. **BOCK** (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. **CHAMOT** (Ithaca, U. S. A.), Professor H. **CRANNER** (Aas, Norwegen), Dr. O. **DAFERT** (Wien), Professor G. **DENIGÈS** (Bordeaux), Professor A. **ECKERT** (Tetschen-Liebwerd), Professor F. **EHRENHAFT** (Wien), Professor F. **EMICH** (Graz), Dr. F. **Feigl** (Wien), Professor E. **FREUND** (Wien), Professor R. **GRENGG** (Wien), Professor W. **HABERFELD** (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. **HOROVITZ** (Wien), Professor H. **KASERER** (Wien), Dr. J. **KISSER** (Wien), Dozent G. **KLEIN** (Wien), Prof. Dr. P. D. C. **KLEY** (Delft, Holland), Dozent L. **KOFLER** (Wien), Dr. J. M. **KOLTHOFF** (Utrecht, Holland), Professor H. **LIEB** (Graz), Professor R. **MARESCH** (Wien), Dr. A. **MAYRHOFER** (Wien), Professor H. **MOLISCH** (Sendai, Japan), Professor L. **MOSER** (Wien), Professor F. **PANETH** (Berlin), Dozent V. **PATZELT** (Wien), Professor W. **PAULI** (Wien), Dr. H. **PETTERSSON** (Göteborg, Schweden), Professor E. **PHILIPPI** (Graz), Professor P. E. **PICK** (Wien), Professor F. **PREGL** (Graz), Professor E. **PRIBRAM** (Wien), Professor E. H. **RIESENFELD** (Berlin), Professor O. **RICHTER** (Brünn), Professor L. **ROSENTHALER** (Bern), Dozent P. **SAXL** (Wien), Professor H. **SIEDENTOPF** (Jena), Professor R. **WASICKY** (Wien), Professor F. **ZARIBNICKY** (Wien), Professor R. **ZSIGMONDI** (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen:

	Seite
V. Bermann: Die Anwendung der Stickstoffbestimmung nach der Mikro-Kjeldahlmethode in der Gärungsindustrie	169
E. Schantl: Ueber die Goppelsroedersche Al-Reaktion und ihre Anwendung in der Mikrochemie	174
F. Feigl: Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse II.	186
J. Pollak: Kurze Mitteilungen zur quantitativen Mikroanalyse	189
F. Emich: Ueber die Fortschritte der Mikrochemie II.	193
Referate	197
Bücherschau	198

Mit 3 Illustrationen.

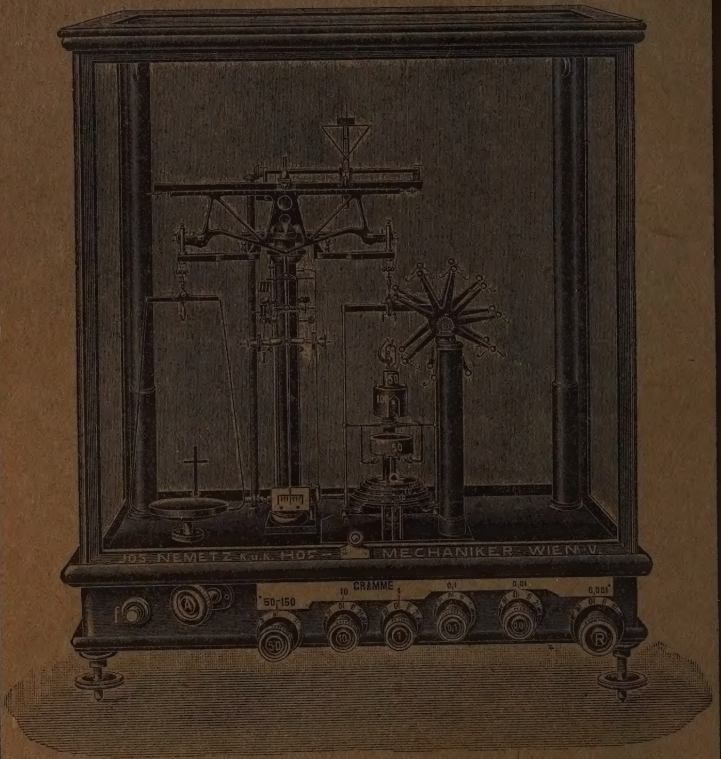
Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von 12 Heften. Abonnementspreis für Jahrgang 1925, vollständig: Für Oesterreich 10 Schilling; für Deutschland Gm. 8.—; für das übrige Ausland Sfr. 12.— — 2 Dollar — oder Landeswährung. Einzelpreis des Heftes 1 Schilling, Gm. 1.—, Sfr. 1.20, 20 Cents.

Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

Institut für wissenschaftliche Präzisionsmechanik

Gegründet 1874. **JOS. NEMETZ** Gegründet 1874.

Wien, V./1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Tel. 79-1-42.



Mikrochemische Wagen

Präzisionswagen mit automatischer Bruchgramm- u. ganzer Grammauflegung **Patent Nemetz,** Reiterverschiebung und Auflegung **Patent Nemetz.** — Alle Spezialwagen.

Konstruktionsbureau für wissenschaftliche Apparate mit Laboratorium zur Ueberprüfung derselben.

Alle Apparate und Reagenzien für mikrochemische Untersuchungen.

Reagenzien für die Tüpfel- u. Farbreaktionen nach F. Feigl. Indikatoren zur Bestimmung der Wasserstoff-Jonen.

Preisliste 1924 kostenlos.

Originalabhandlungen.

Die Anwendung der Stickstoffbestimmung nach der Mikro-Kjeldahlmethode in der Gärungsindustrie.

Von V. Bermann.

(Aus den Laboratorien der Exportmalzfabriken J. u. W. Brieß und der Spiritus- und Preßhefefabrik A. G., Olmütz.)

Die Bestimmung des Stickstoffes spielt in allen Zweigen der Gärungsindustrie eine wichtige Rolle. Die großen Fortschritte der mikrochemischen Methoden in der letzten Zeit legen den Gedanken nahe, zu untersuchen, inwieweit man sich dieser Methoden mit Vorteil in der technischen Praxis der Gärungsindustrien bedienen kann. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß die zu untersuchenden Materialien in äußerlich sehr verschiedenen Formen vorliegen können. Wenn im nachstehenden als Beispiele die Stickstoffbestimmungen von Gerste, Hefe und Melasse angeführt werden, so dürften damit die in den Gärungsindustrien zu untersuchenden Materialien hinreichend charakterisiert sein, um die Anwendbarkeit der Methode auch auf hier nicht namentlich angeführte Materialien zu zeigen.

Gerste.

(Mitbearbeitet von L. Laufer.)

Als Argument gegen die Anwendung der mikrochemischen Methode konnte hier angeführt werden, daß sich bei den nur einige Milligramm betragenden Einwagen keine Durchschnittsprobe gewinnen läßt, so daß man keine Gewißheit hat, ob das gefundene Resultat dem wirklichen Durchschnitt entspricht. Wie die vielen von uns durchgeführten Analysen, von denen wir nur zwei als Beleganalysen anführen, beweisen, ist dieser Einwand nicht stichhältig.

Um einen zuverlässigen Durchschnitt einwägen zu können, muß beim Mahlen der Spelzenanteil auf das innigste mit dem Mehlkörper des Kornes gemischt werden, was nur bei der feinsten Einstellung der Laboratoriumsmühle erzielbar ist. Aus diesem Grunde ist eine Vortrocknung der Gerste notwendig, die man zweckmäßig mit einer H_2O-Bestimmung verbinden kann.

Von der zur Untersuchung verfügbaren Gerstenmenge werden nach gründlichem Durchmischen zirka 100 g Gerstenkörner im Trockenschrank offen auf einem Uhrglase bei 105° C etwa zweieinhalb Stunden getrocknet und sodann auf einer Laboratoriums-Feinmehlmühle zu etwa 90%igem Mehl geschrotet.

Von dem so gewonnenen Mehle werden für die Wasserbestimmung zirka 5 g,[1] für die Mikro-Kjeldahl-Bestimmung etwa 15 bis 30 mg eingewogen.

Die weitere Durchführung der Stickstoffbestimmung geschieht im allgemeinen nach der Vorschrift von F. Pregl.[2]

Als Einwage haben wir 15 bis 30 mg genommen; bei Verwendung einer entsprechend empfindlichen Mikrowage kann man auch die Grenze von 15 mg beträchtlich unterschreiten, was wir aber nach unseren bisherigen Erfahrungen für technische Analysen nicht empfehlen können. Das abgewogene Gerstenmehl wird in einen Mikro-Kjeldahl-Kolben gebracht, mit 2 bis 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure und je einer Messerspitze Kupfersulfat und Kaliumsulfat versetzt und aufgeschlossen. Eine wesentliche Beschleunigung des Aufschlusses konnten wir nach F. Pregl durch Zugabe von 1 bis 2 Tropfen Perhydrol erzielen. Ohne diesen Zusatz dauert der Aufschluß etwa 20 Minuten, bei Gegenwart von Perhydrol hingegen nur zirka 5 Minuten. Die Destillation des Ammoniaks geschieht am zweckmäßigsten in dem von Parnaß und Wagner[3] beschriebenen Destillationsapparat mit Quarzrohr. Der besondere Vorteil dieser Apparatur besteht in der Möglichkeit, eine Destillation nach der anderen vornehmen zu können, ohne den Apparat auseinander nehmen zu müssen. In die Vorlage brachten wir 10 ccm $\frac{n}{100}$ H_2SO_4. Die Destillation dauert bei vorgewärmtem Apparat zirka 10 Minuten. Es ist außerordentlich wichtig, daß die Apparatur vor Benützung hinreichend ausgedämpft wird, worauf auch F. Pregl nachdrücklich hinweist. Die Titration haben wir mit $\frac{n}{100}$ NaOH und mit Methylrot als Indikator durchgeführt. In der folgenden Tabelle sind die Analysenresultate nach der Mikro- und Makro-Methode gegenübergestellt.

[1] Auch die Wasserbestimmung läßt sich natürlich mikrochemisch durchführen.

[2] F. Pregl: Die quantitative organ. Mikro-Analyse, S. 100. Verlag Springer, Berlin.

[3] F. Pregl: Die quantitative organ. Mikro-Analyse, II. Auflage. Verlag Springer, Berlin.

Mährische Gerste.

Makro.	Mikro.
Einwage: 4,085 g.	Einwage: 25,900 mg.
75 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 vorgelegt	10 ccm $\frac{n}{100}$ H_2SO_4 vorgelegt
16 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert.	6·072 ccm $\frac{n}{100}$ NaOH zurücktitriert.
Wirkungswert 1,012.	Wirkungswert 1,012.
N = 1·97%	N = 2·029%
H_2O des Gerstenmehles = 4·62%	H_2O des Gerstenmehles = 4·62%
N in der Trockensubstanz = 2·07%	N in der Trockensubstanz = 2·113%

Differenz 0·04%.

Schlesische Gerste.

Makro.	Mikro.
Einwage: 2,2854 g.	Einwage: 15,030 mg.
50 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 vorgelegt	10 ccm $\frac{n}{100}$ H_2SO_4 vorgelegt
18·1 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH zurücktitriert.	7·8 ccm $\frac{n}{100}$ NaOH zurücktitriert.
Wirkungswert 1,012.	Wirkungswert 1,012.
N = 1·90%	N = 1·924%
H_2O des Gerstenmehles 5·24%	H_2O des Gerstenmehles = 5·24%
N in der Trockensubstanz 2·01%	N in der Trockensubstanz = 2·03%

Differenz 0·02%.

Gegenüber der Makro-Methode ist der Mikro-Kjeldahl in Bezug auf Leistungsfähigkeit, Zeit- und Reagenzienersparnis bei weitem überlegen. Man kann in derselben Zeit, in der eine Makro-Bestimmung gemacht wird, etwa 8 Mikro-Bestimmungen mit der gleichen Genauigkeit und zirka $\frac{1}{10}$ des Chemikalienverbrauches nur einer Makro-Analyse durchführen. Das sind Vorteile, deren sich insbesonders größere Institute bedienen dürften, die täglich eine große Anzahl von Analysen fertigzustellen haben.

Die gleiche Bestimmung kann natürlich für die Stickstoffbestimmung der übrigen Getreidearten und des Malzes angewendet werden.

Hefe.

(Mitbearbeitet von W. Pollak und E. Kulp.)

Die Hefe bildet ein homogenes Material, so daß bei der Einwage nichts zu befürchten ist. Entweder liegt sie in abgepreßtem Zustande vor und wird lufttrocken gewogen oder sie ist in Wasser oder Gärflüssigkeit aufgeschwemmt, und muß dann zunächst filtriert, gewaschen und getrocknet werden. In keinem Falle bietet die

Stickstoffbestimmung irgendwelche Schwierigkeit. Da der Aufschluß leichter als bei Gerste vor sich geht, kann der Zusatz von H_2O_2 entfallen.

Preßhefe (lufttrocken).

Makro.	Mikro.
Einwage: 1,231 g.	Einwage: 30,032 mg.
25 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 vorgelegt	10 ccm $\frac{n}{100}$ H_2SO_4 vorgelegt
9·30 ccm $\frac{n}{10}$ Na OH zurücktitriert.	6·43 ccm $\frac{n}{100}$ Na OH zurücktitriert.
Wirkungswert 1,012.	Wirkungswert 1,012.
N = 1·82%	N = 1·86

Differenz 0·04%.

Melasse.

(Mitbearbeitet von W. Pollak und E. Kulp.)

Melasseproben eignen sich ihrer dickflüssigen und schmierigen Beschaffenheit wegen nicht zur Mikro-Wägung. Man wägt daher am besten auf einer Makro-Wage ein, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt zur Mikro-Bestimmung einen aliquoten Teil. Melasse gehört bekanntlich zu denjenigen Stoffen, deren Aufschließung sehr langwierig ist, so daß hiebei der Vorteil der Mikro-Methode besonders deutlich ersichtlich wird. Von den zahlreich durchgeführten Melasseanalysen führen wir nur eine als Beleganalyse an.

Mährische Rohzucker-Melasse.

Makro	Mikro.
Einwage: 1,345 g.	Einwage: 1,500 g auf 1 l verdünnt, davon 2 ccm = 30,000 mg entnommen.
25 ccm $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 vorgelegt	10 ccm $\frac{n}{100}$ H_2SO_4 vorgelegt
8·9 ccm $\frac{n}{10}$ Na OH zurücktitriert.	6,732 ccm $\frac{n}{100}$ Na OH zurücktitriert.
Wirkungswert 1.012.	Wirkungswert 1,012.
N = 1·50%	N = 1·53%

Differenz 0·03%.

Häufig ergibt sich die Notwendigkeit der Bestimmung des Stickstoffes in der Gärflüssigkeit, und zwar sowohl als Gesamt- als auch als Amino-Stickstoff. Diese Methode zu beschreiben erübrigt sich wohl, sie ergibt sich aus dem Vorhergehenden von selbst.

Die Mikro-Stickstoffbestimmung ist für die Gärungsindustrie in zweifacher Beziehung von größter Bedeutung. Wissen-

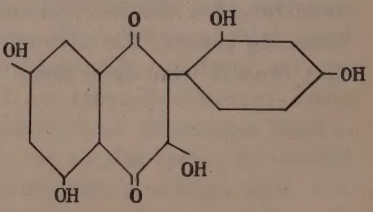
schaftlich ergeben sich Bestimmungsmöglichkeiten, die nach der Makro-Methode meist undurchführbar sind. Erwähnt sei die Verteilung des Stickstoffes in den botanisch präparierbaren morphologischen Elementen des Gerstenkornes, die Stickstoffänderungen während der Keimung in diesen Elementen, wobei man ein einzelnes Korn der Untersuchung unterziehen kann. In der Spiritus- und Preßhefe-Industrie die Bestimmung der Veränderung des Stickstoffgehaltes in den einzelnen Gärstadien und ebenso die Stickstoffänderungen der Gärflüssigkeiten; ähnliche Untersuchungsmöglichkeiten ergeben sich auch in der Bierbrauerei usw. usw. Technisch ist die Methode infolge der Raschheit ihrer Durchführung von der größten praktischen Bedeutung für die Betriebsführung einschlägiger Industrien. Wie wir aus eigener Erfahrung mitteilen können, ist es auf diese Weise möglich, sofort durch Aenderung des Maischverhältnisses regulierend auf die Gärung einwirken zu können. Wie wichtig derartige Vorteile für den Praktiker sind, braucht wohl nicht näher ausgeführt zu werden.

Ueber die Goppelsroedersche Al-Reaktion und ihre Anwendung in der Mikrochemie.

Von E. Schantl, Graz.

Schon Fr. Goppelsroeder[1] hat als erster darauf hingewiesen, daß das im Gelbholzextrakt vorhandene Morin in Aluminiumsalzlösungen eine lebhafte Fluoreszenz hervorbringt und diese Erscheinung zum Nachweis kleiner Al-Mengen empfohlen. Seither ist weder der Chemismus dieser Reaktion festgestellt worden, noch liegen nähere Untersuchungen über die Brauchbarkeit dieses Al-Nachweises vor, der scheinbar bisher auch keinen Eingang in den Reagenzienschatz des Analytikers gefunden hat.

Das Morin, $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$, ist ein Tetraoxyflavonol folgender Strukturformel:



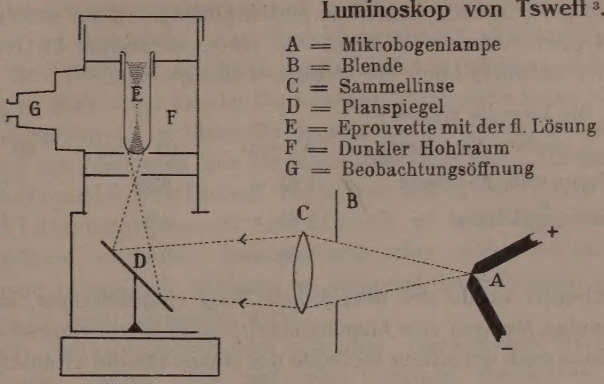
Es ist nach Hlasiwetz und Pfaundler[2] aus Gelbholzextrakt darstellbar und kristallisiert im reinen Zustande in schmalen gelblichweißen Prismen. In kaltem Wasser ist Morin nahezu unlöslich, löst sich aber in steigendem Maße in heißem Wasser, Aether, Alkohol und Aceton. In der Wärme ist es auch in Glyzerin und Amylalkohol löslich; wenig löslich ist es in Chloroform, unlöslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Zu den nachstehenden Untersuchungen wurde eine Lösung von Morin in 5%igem Alkohol verwendet, sowie eine Al $(NO_3)_3$-Lösung, deren Titer gewichtsanalytisch bestimmt wurde.

Zur Beobachtung der Fluoreszenzerscheinungen konnte u. a auch das Luminoskop von Tswett (s. Abb.) benutzt werden. Mit Hilfe dieses Apparates läßt sich der bei fluoreszierenden Lösungen auftretende Tyndallkegel beobachten, dessen Lichtintensität bei relativ schwach fluoreszierenden Lösungen unter sonst gleichen Bedingungen ein angenähertes Maß für die Stärke der Fluoreszenz ist.

---

[1] Fr. Goppelsroeder: „Ueber eine fluoresz. Substanz aus dem Kubaholze." Journal f. prakt. Chemie, 101, p. 408 (1867); „Ueber eine fluoresz. Substanz aus dem Kubaholze und über Fluoreszenzanalyse". Ztschr. f. anal. Ch., 7, p. 195 (1867).

[2] Siehe Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 90 und 94 (1863 und 1865).



Beobachtet man eine mit Aluminiumsalzlösung gefüllte Eprouvette im Lichtkegel einer Mikrobogenlampe, während man gleichzeitig eine alkoholische Morinlösung zutropfen läßt, so sieht man deutlich, wie sich mit jedem einfallenden Tropfen trübe, stark grün fluoreszierende Schlieren bilden. Allmählich verteilen sich dieselben und es fluoresziert nun die ganze, auch etwas trübe gewordene Flüssigkeit. Bei weiterem Morinzusatz verstärkt sich auch die Fluoreszenzerscheinung immer mehr, bis endlich ein Punkt erreicht wird, über den hinaus auch ein beliebig großer Morinzusatz keine weitere Verstärkung der Fluoreszenzerscheinung zur Folge hat. Dieser Punkt läßt sich auch im umgekehrten Verfahren erreichen, wenn man nämlich zu einer Morinlösung eine Aluminiumsalzlösung zutropfen läßt. Doch ist zu bemerken, daß derartige Versuche nur mit relativ schwach fluoreszierenden Lösungen gemacht werden können, solange nämlich bei Belichtung der fluoreszierenden Lösung die Fluoreszenz durch das ganze Flüssigkeitsvolumen verteilt erscheint. Ist die Fluoreszenzerscheinung jedoch so stark, daß ihr Licht nur mehr von einer dünnen Oberflächenschichte der Lösung ausgestrahlt wird, dann ist ein Vergleich ihrer Stärke mit den gegebenen Mitteln undurchführbar.

Um festzustellen, ob die in einer Lösung von konstantem Moringehalt erreichbare Maximalstärke der Fluoreszenz in irgend einer bestimmten Beziehung mit der in der Lösung befindlichen Al-Menge steht, wurden folgende Versuche angestellt:

In eine Reihe von Eprouvetten, die eine alkoholische Lösung von Morin enthielten, wurde Aluminiumsalzlösung zugesetzt und

[3] Ztschr. f. phys. Chemie 36, S. 450.

die so hergestellten fluoreszierenden Lösungen dann untereinander im Nephelometer verglichen. Von einem gewissen Al-Gehalt der Lösung aufwärts blieb die Helligkeit die gleiche.

Die Versuche ergaben:	I.	II.	III.
$\frac{1}{300}$ molare Morinlösung	5 ccm	10 ccm	20 ccm
Verbrauchte Al-Lösung	1·87 »	3·62 »	7·16 »
(circa $\frac{n}{100}$ Lösung)	1·84 »	3·60 »	7·16 »
	1·86 »	3·58 »	7·14 »

Ebenso wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen, indem zu bekannten Mengen von Aluminiumsalzlösung Morin zugesetzt wurde und dann nach derselben Methode der Maximalpunkt ermittelt wurde:

	I.	II.
circa $\frac{n}{100}$ Al-Lösung	0·5 ccm	1·0 ccm
Verbrauchte $\frac{1}{300}$ molare Morinlösung	1·28 »	2·57 »
	1·30 »	2·59 »
	1·27 »	2·59 »

dabei enthielt die angewandte Al-Lösung 0,083 mg Al pro ccm, die verwendete Morinlösung war eine genau hergestellte $\frac{1}{300}$ molare Lösung. Wird der Al-Morinverbindung die Formel $Al(C_{15}H_9O_7)_3$ zugrunde gelegt, dann entsprächen 0,083 mg Al einer Menge von 2,775 mg Morin, das ist 2,759 ccm $\frac{1}{300}$ molar. Lösung. Es sind daher für 1 ccm meiner Al-Lösung theoretisch 2,759 ccm Morinlösung notwendig, um das Maximum an Fluoreszenz zu erreichen. Daraus ergibt sich, daß umgekehrt für 10 ccm meiner Morinlösung theoretisch 3,625 ccm der Al-Löung entsprechen, was nach den vorstehenden Versuchen annähernd auch gefunden wurde.

Die Al-Morin-Fluoreszenz läßt sich noch in außerordentlich verdünnten Al-Lösungen erkennen. Während Goppelsroeder angibt, daß sich $\frac{1}{600}$ mg Tonerdesalz (d. s. bei $Al(NO_3)_3$ 0,0002 mg Al/ccm) nachweisen lassen, gelang es mir bei Beobachtung im Dunkelraume bei Bogenlampenlicht die „Erfassungsgrenze“ [4] von 0,000.000.1 mg/ /10 cmm zu erreichen. Somit steht die Empfindlichkeit dieser Fluoreszenz-Reaktion derjenigen spektroskopischer Reaktionen nicht nach.

[4] F. Feigl: Diese Ztschr., I, 6, 1923.

Um die Fluoreszenzerscheinung in ihrer vollen Stärke zu erhalten, ist es notwendig, eine Bedingung genau einzuhalten: Es müssen die Lösungen möglichst neutral sein; je stärker sauer sie sind, um so schwächer ist die Fluoreszenz. Besonders beim Nachweis von Spuren Al ist diese Bedingung genau einzuhalten, wenn man nicht ein Mißlingen der Reaktion riskieren will. Ueber den fluoreszenzzerstörenden Einfluß der Säuren hat schon Goppelsroeder Angaben gemacht; so schreibt er zum Beispiel der Schwefelsäure und der Salpetersäure eine die Fluoreszenzerscheinung zerstörende Wirkung zu, während die Salzsäure seiner Ansicht nach nicht hemmend wirkt.

Nach den Resultaten der von mir angestellten Versuche wirken alle Säuren (bis auf eine einzige Ausnahme und dies ist die Essigsäure) mehr oder minder hemmend auf die Fluoreszenzerscheinung ein. Je konzentrierter die Säure ist, desto stärker ist ihre abschwächende Wirkung auf die Fluoreszenzreaktion. Durch Neutralisation oder Abstumpfung kann jedoch die Fluoreszenz bis zu dem von der Al-Konzentration bedingten Ausmaße wieder hergestellt werden.

Eine Ausnahme bildet die Salpetersäure, welche nicht nur gemäß ihres H'-Gehaltes wirkt, sondern auch durch Oxydation des Morins die Fluoreszenz beeinträchtigt, da nach der Zerstörung der Fluoreszenzerscheinung durch diese Säure eine nachherige Neutralisation durch Ammoniak die Fluoreszenz nicht mehr zum Vorschein bringen kann.

Eine eigentümliche Wirkung übt die Essigsäure aus. Goppelsroeder erwähnt diese Säure nur insofern, als er angibt, daß sie überhaupt keinen Einfluß auf das Gelingen der Fluoreszenzreaktion ausübe. Meine Versuche ergaben, daß ihre Wirkungsweise eine ganz charakteristische ist: sie wirkt verstärkend auf die Fluoreszenzerscheinung ein und die angestellten Versuche ergaben, daß diese verstärkende Kraft mit steigender Konzentration ebenfalls wächst. Außerdem wird die Farbe des Fluoreszenzlichtes von gelbgrün in ein reines Blaugrün verschoben. Dies läßt vermuten, daß hier eine ganz andere Verbindung (vielleicht ein wenn auch nur in sehr kleinen Mengen auftretendes Einwirkungsprodukt der Essigsäure auf das Morin) als Trägerin der Fluoreszenzerscheinung vorliegen könnte.

Diese verstärkende Wirkung der Essigsäure kann besonders anschaulich gemacht werden, wenn eine nur schwach fluores-

zierende Lösung vorliegt. Bei Zusatz von Essigsäure tritt augenblicklich Verstärkung und Farbenumschlag des Fluoreszenzlichtes ein. Es erschien daher aussichtsreich, die verstärkende Wirkung der freien Essigsäure in dem Falle auszunützen, wenn die Fluoreszenzreaktion durch Anwesenheit einer starken Säure behindert war. Auf Zusatz von Na-Azetat zu nur schwach fluoreszierenden Lösungen trat wohl eine Verstärkung der Fluoreszenzerscheinung ein, aber lange nicht in dem erwarteten Ausmaße. Außerdem trat auch kein Farbenumschlag des Fluoreszenzlichtes ein. Wohl aber zeigte es sich, daß ein Zusatz von freier Essigsäure zu einer derartigen Lösung dies alles zu bewirken vermag. Da aber auch im ersteren Falle freie Essigsäure in der Lösung entsteht, muß wohl der Unterschied in der Art des Zusatzes bestehen.

Von den organischen Säuren wurden außer der Essigsäure noch Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Benzoesäure, Zitronensäure und Salizylsäure (in alkohol. Lösung) untersucht. Von diesen Säuren wirkt am stärksten auf die Fluoreszenzreaktion die Oxalsäure ein. In weitem Abstande von ihr folgt die Ameisensäure und dann die drei anderen erwähnten Säuren. Die Einwirkungskraft der beiden zuletzt angeführten Säuren, Zitronen- und Salizylsäure, ist eine minimale.

Auf die Frage, ob die bei diesen Versuchen angewandten Mengen von Morin und Säure in irgend einem Verhältnis zueinander stehen, gab folgender Versuch eine klare Antwort: Wurde zu einer fluoreszierenden Lösung gerade soviel Säure zugesetzt, daß die Fluoreszenzerscheinung eben verschwand, so bewirkte der Zusatz eines Tropfens Morinlösung zu dieser Flüssigkeit, daß die Fluoreszenz wieder zum Vorschein kam. Es ist also immer mit der Menge des Morins auch die Menge der Säure gegeben, welche die Fluoreszenzreaktion gerade noch verhindern kann; dabei ist, soweit ich aus meinen Versuchen ersehen konnte, die Menge des anwesenden Aluminiumsalzes anscheinend ohne jeden Einfluß.

Nach den angeführten Versuchsergebnissen ergibt sich, daß die zerstörende Kraft von den stark dissoziierten Säuren bis zu den äußerst schwach dissoziierten ebenfalls sehr stark abnimmt, während die zur Erreichung des Endzustandes notwendige Einwirkungsdauer ebenso stetig zunimmt. Eine deutliche spezifische Wirkung üben nur die Salpetersäure und die Essigsäure aus, erstere in zerstörendem, letztere in verstärkendem Sinne. Ganz

gleichgültig für die Erreichung des Endzustandes ist dabei die Reihenfolge der einzelnen Zusätze, wie $Al(NO_3)_3$-Lösung, Morinlösung und Säure.

In Alkalien ist Morin leicht löslich. Diese Lösung soll nach der Angabe von Goppelsroeder (loc. cit.) eine deutliche, gelbe Fluoreszenz aufweisen. Die mit den reinsten Reagenzien wiederholten Versuche konnten diese Angabe nicht bestätigen. Es trat keine Fluoreszenz auf. Ebensowenig nach Zusatz einer Al-Salzlösung. Das zugesetzte Al blieb solange als Aluminat in Lösung, als ein entsprechender Ueberschuß an Alkali noch vorhanden war. In einer solchen Aluminatlösung bewirkt also ein Zusatz von Morin kein Auftreten von Fluoreszenz. Das Morin geht lediglich als Alkalisalz mit gelber Farbe in Lösung. Erst nach Neutralisation der Lösung mit einer Säure kommt die Fluoreszenz zum Vorschein

Die Wirkung etwa anwesender Kationen auf die Fluoreszenzreaktion ist abhängig vom Löslichkeitsgrad der Morinverbindung der betreffenden Kationen. Einige der Morinsalze sind nun relativ schwer löslich; sie fallen teils flockig aus, zum größten Teil bleiben sie in der Flüssigkeit als Suspension schweben. Am besten lassen sich die Verhältnisse im Strahlenkegel einer Mikrobogenlampe beobachten. Bei Zusatz der verschiedenen Metallsalzlösungen zu alkoholischen, klaren Morinlösungen kann man deutlich das Auftreten von verschiedenen starken Trübungen sehen, von der fast schwarzen Trübung bei Zusatz von Eisensalzen bis zur fast ganz klar bleibenden Lösung bei Alkalisalzzusatz.

Je schwerer löslich das Salz des Morins mit irgend einem Kation gegenüber der Al-Morinverbindung ist, um so hemmender wirkt das betreffende Kation auf die Fluoreszenzreaktion ein. Wird zu der gemeinsamen Lösung eines Aluminiumsalzes und eines anderen Metallsalzes eine Morinlösung zugesetzt, so bilden sich natürlich die Salze beider Kationen mit Morin. Je schwerer löslich das eine Morinsalz gegenüber dem anderen ist, um so mehr wird das Gleichgewicht der Morinverteilung nach seiner Seite sich verschieben. Immerhin entsteht, solange nicht vollständige Unlöslichkeit des einen Morinsalzes besteht, gleichzeitig die leichter lösliche Morinverbindung, wenn auch nur in geringen Mengen. Es entsteht daher auch die leichter lösliche Aluminium-Morinverbindung immer, wenn auch manchmal neben großen Mengen eines anderen, schwerer löslichen Morinsalzes. Da diese Al-Morinverbindung die Ursache

der Fluoreszenzerscheinung ist, so sollte auch in diesem Falle die Fluoreszenz sichtbar sein. Sie ist aber meistens in der stark trüben Flüssigkeit verdeckt. Filtriert man durch ein gewöhnliches Papierfilter, so erhält man kein klares Filtrat; benützt man aber zur Filtration ein Pukallsches Kerzenfilter,[5] so wurden alle suspendierten Niederschlagsteilchen abgeschieden und im klaren Filtrat war die Fluoreszenz deutlich zu sehen. Je mehr Morin zugesetzt worden war, um so mehr der leichter löslichen fluoreszierenden Al-Morinverbindung konnte sich bilden und um so stärker war dann die Fluoreszenzerscheinung im Filtrat.

Von den Gruppennachbarn des Aluminiums bildet das Eisen (sowohl als Ferri- als auch als Ferro-Ion) das am schwersten lösliche Morinsalz. Versetzt man eine Eisensalzlösung mit Morin, so bildet sich sofort ein fast schwarzer Niederschlag, der sich beim Erwärmen heller färbt, und zwar unter teilweiser Auflösung zu einer kolloiden Eisen-Morinlösung. (Eine vorgenommene Ultrafiltration einer solchen durch Erwärmung eines aufgeschlämmten Niederschlages gebildeten Lösung bewies dies; das Filtrat erwies sich als eisenfrei.) Befinden sich nun Spuren von Al in einer solchen stark eisenhältigen Lösung, so können sie bei einiger Vorsicht leicht nachgewiesen werden. Nach Zusatz einer genügenden Menge Morinlösung wird durch ein Kerzenfilter filtriert und im Filtrat läßt sich dann die Fluoreszenz leicht erkennen.

Neben Eisen bildet noch das dreiwertige Chrom ein schwer lösliches Morinsalz. Aber auch hier kann man Al-Spuren neben einem großen Chromüberschuß nach der oben angeführten Methode leicht und sicher nachweisen.

Die Anwesenheit von Mangan-, Zink-, Nickel- und Kobaltsalzen behindert die direkte Erkennung von Al-Spuren durch die Fluoreszenzreaktion gar nicht. Ihre Morinsalze sind eben leicht löslich. Uebrigens hat schon Goppelsroeder die Unschädlichkeit von etwa anwesenden Zinkionen für das Gelingen der Reaktion erwähnt.

Von den der H_2S-Gruppe angehörenden häufiger vorkommenden Kationen sind nach den Ergebnissen meiner Versuche alle bis auf das Silberion ohne jeden Einfluß auf das Gelingen der Fluoreszenzreaktion. Was die Anwesenheit von Silbersalzen

[5] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 26, I, p. 1159 (1893).

betrifft, so kommt hier die oxydierende Wirkung derselben zur Geltung. Das Morin wird leicht oxydiert (schon in der Kälte,) und die Endprodukte dieses Oxydationsvorganges reagieren mit Al-Salzen nicht mehr. Zwecks Nachweises von Al-Spuren neben viel Ag-Salz mußte ich daher nach Zusatz von Morin sofort durch ein Kerzenfilter filtrieren und dann sogleich das Filtrat auf Fluoreszenz prüfen. Ließ sich auch bei sofortiger Beobachtung eine schwache Fluoreszenz konstatieren, so verschwand diese stets nach kurzer Zeit infolge Zerstörung des Morins durch den noch im Filtrat befindlichen Teil des Silbersalzes.

Ebenso bildet die Anwesenheit von Bleisalzen aus den schon beim Eisen erwähnten Gründen trotz der Schwerlöslichkeit der Blei-Morinverbindung kein Hindernis für das Gelingen der Fluoreszenzreaktion.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Wismutionen verwendete ich eine zu diesem Zwecke hergestellte neutrale Bi Cl_3-Lösung, die nach den Angaben von Schneider und Causse[6] hergestellt worden war.

Was die Gruppe der Sulfosäuren anbelangt, so schrieb F. Goppelsroeder dem Stannoion einen die Fluoreszenzerscheinung zerstörenden Einfluß zu. Meine Versuche zeigten, daß eher dem Stanniion eine solche Wirkung zukommt, wenn auch beiweitem nicht in dem Ausmaße, wie Goppelsroeder angibt. Während das bräunlichgelbe Stannisalz des Morins ziemlich schwer löslich ist und der Al-Nachweis in seiner Gegenwart daher mit Vorsicht durchgeführt werden muß, ist das Stannosalz des Morins so leicht löslich, daß es auf keinen Fall irgend eine hemmende Wirkung haben kann; ebensowenig konnte ich eine etwa spezifische Wirkung auf die Fluoreszenzerscheinung beobachten. Arsen- und Antimonsalze sind ebenfalls ohne Einfluß auf die Fluoreszenzreaktion.

Die Erdalkalisalze des Morins sind in H_2O relativ schwer löslich und fallen, besonders in der Wärme, beim Zusammengießen der entsprechenden Lösungen flockig aus. Irgendwie hinderlich sind aber auch diese Salze für das Gelingen der Fluoreszenzreaktion nicht. Dies erklärt auch die Durchführbarkeit dieser Reaktion bei Anwendung einer alkoholischen Gelbholzauszuges; im Gelbholz ist das Morin zum größten Teil als Ca-Salz vorhanden[7], dieses

[6] Chem. Zentralbl. 1892, I, 53, und Compt. rend. 112, 1220 u. 113. 547.

[7] Siehe die angeführte Arbeit von F. Goppelsroeder.

geht dann infolge seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol mit dem anderen Teil des Morins in den alkoholischen Auszug über, der dann in gleicher Weise wie die reine Morinlösung zur Ausführung der Al-Reaktion herangezogen werden kann. Ebensowenig hinderlich sind auch die leichtlöslichen Mg- und Alkalisalze des Morins.

Somit beeinträchtigen die im Gange der qualitativen Analyse aufzufindenden Metalle den Al-Morin-Nachweis nicht, wenn diese Reaktion nur mit der entsprechenden Vorsicht ausgeführt wird.

Der Träger der Fluoreszenzerscheinung.

Da F. Goppelsroeder nur angibt (loc. cit.), daß beim Konzentrieren einer essigsauren fluoreszierenden Al-Morinlösung ein flockiger Niederschlag entsteht, so wurden folgende Versuche zur Isolierung der Al-Morinverbindung angestellt: Ungefähr 50 cc einer stark konzentrierten $Al(NO_3)_3$-Lösung wurden mit dem gleichen Volumen einer gesättigten alkohol. Morinlösung versetzt und am Wasserbade bis zum Ausfallen eines gelben Niederschlages eingeengt. Der frisch ausgefällte und mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag, der eine bräunlich-gelbe Farbe besitzt, löst sich leicht wieder in heißem Wasser zu einer stark fluoreszierenden Lösung auf; ebenso leicht löst er sich in den Morinlösungsmitteln auf. Er ist H_2O-hältig und verliert seinen Wassergehalt erst bei ungefähr 100°. Nach dem Trocknen bei dieser Temperatur löst sich der Niederschlag nur mehr äußerst wenig im heißen Wasser, leicht wieder in Alkohol und den anderen Morinlösungsmitteln, wobei wieder die starke Fluoreszenz zum Vorschein kommt. Ist aber im Wasser auch nur eine sehr kleine Menge einer Säure vorhanden, so erfolgt momentane Auflösung auch des getrockneten Niederschlages zu einer stark fluoreszierenden Flüssigkeit. Es ist also dieser Körper im gelösten Zustande als Träger der Fluoreszenzerscheinung anzusehen.

Seine qual. Analyse ergab, daß er aus C, H, O und Al bestehe. Als neutrales Al-Morinsalz mit der Formel $Al(C_{15}H_9O_7)_3$ mußte er im wasserfreien Zustand folgende Zusammensetzung haben. Al = 2.913%, C = 58.045%, H = 2.926%. Würde die Verbindung die Formel $Al\begin{matrix}OH\\(C_{15}H_9O_7)_2\end{matrix}$ oder $Al\begin{matrix}OH\\OH\\C_{15}H_9O_7\end{matrix}$ besitzen, so hätte sie einen Al-Gehalt von 4.19, resp. 7.31%.

Ich fand bei der Rückstandsbestimmung folgende Werte für den Al-Gehalt:

Ia)	Einwage = 3·455 mg;	gef. Al_2O_3 = 0·210 mg;	Al = 3·24 %.	Al = 3 22 %.
b)	» = 4·720 mg;	» » = 0·285 mg;	» = 3 20 %.	
IIa)	» = 4·153 mg;	» » = 0·230 mg;	» = 2 93 %.	Al = 2·90 %.
b)	» = 4·518 mg;	» » = 0·245 mg;	» = 2·88 %.	
IIIa)	» = 3·975 mg;	» » = 0·216 mg;	» = 2·89 %.	Al = 2 88 %.
b)	» = 2 571 mg;	» » = 0 139 mg;	» = 2 87 %.	
IVa)	» = 3·177 mg;	» » = 0 173 mg;	» = 2·885 %.	Al = 2 88 %.
b)	» = 2·814 mg;	» » = 0·152 mg;	» = 2·87 %.	

Die C- und H-Bestimmungen (Makroverbrennung) ergaben folgende Werte:

I)	Einwage = 0·0925 g;	H_2O = 0·0255 g;	H = 3·08 %;	CO_2 = 0·1933 g; C = 56 99 %.
II)	» = 0·1136 g;	» = 0 0309 g;	» = 3·04 %;	» = 0·2390 g; » = 57 35 %.
III)	» = 0·1203 g;	—	—	» = 0 2553 g; » = 57·87 %.
IV)	» = 0 0987 g;	» = 0·0261 g;	» = 2·948 %;	» = 0·2090 g; » = 57·72 %.

Nach den Ergebnissen der quantit. Analyse muß also das neutrale Al-Morinsalz als Träger der Fluoreszenzerscheinung angesehen werden.

In einer fluoreszierenden Flüssigkeit befindet sich dieses Salz nicht im kristalloiden Lösungszustand. Beobachtete ich im Lichtkegel einer Mikrobogenlampe eine Al-Salzlösung, zu welcher ich gleichzeitig Morinlösung tropfenweise zufügte, so sah ich deutlich die Bildung stark fluoreszierender trüber Schlieren durch jeden einfallenden Morintropfen. Bald verteilte sich Fluoreszenz und Trübung auf das ganze Flüssigkeitsvolumen. Diese Trübung ließ sich durch eine einfache Filtration nicht abscheiden. (Ebensowenig half eine Filtration durch ein Pukallsches Kerzenfilter.) Es mußte daher die Lösung eine den kolloiden Lösungen analoge Eigenschaft besitzen. Folgender Versuch bestätigt auch die Richtigkeit dieser Annahme. Filtriert man diese Lösung durch ein Pukallsches Kerzenfilter, das man vorher durch Eintauchen in eine Kollodiumlösung mit einer dünnen Kollodiummembran versehen, also zu einem einfachen Ultrafilter verwandelt hatte, so ließ sich im Filtrat nicht die Spur einer Fluoreszenz nachweisen, während sich an der Außenseite der Membran die gelbe Al-Morinverbindung in dünner Schichte abgesetzt hat. Es handelt sich hier also tatsächlich um eine Lösungsform, welche alle Kennzeichen einer kolloiden[8] Lösung besitzt, und in diesem Lösungszustande zeigt das Al-Morinsalz eben diese prachtvolle Fluoreszenzerscheinung. Dagegen erhält man bei der Ultrafiltration einer reinen alkohol. Morin-

[8] Siehe Wo. Ostwald: „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen", Seite 18.

lösung ein gelbes Filtrat, in welchem sich das Morin leicht durch die Fluoreszenzreaktion mit Al-Salzen nachweisen ließ. Filtriert man nach Zusatz von genügender Menge von Al-Salz nochmals durch ein Ultrafilter, so wird das neuerliche Filtrat klar und ohne eine Spur von Fluoreszenz. Ebensowenig konnte Morin darin enthalten sein, da die durch das Filter gegangenen Al-Salze sich in diesem Filtrat vorfanden.

Die Fluoreszenzerscheinung der Morinsulfosäure.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Morinderivate auf ihre Wirkung auf Al-Salze fand ich auch in der Morinsulfosäure einen Körper, der mit Al-Salzen eine intensive Fluoreszenzreaktion liefert.

Schwefelsäure verhält sich Morin gegenüber je nach den Bedingungen gänzlich verschieden. Behandelt man festes Morin oder seine Auflösung in absol. Alkohol in der Wärme mit konz. H_2SO_4, so färbt sich die Lösung dunkelbraun-rot und es tritt eine dunkelgrüne Fluoreszenz auf. Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine lockere, fluoreszierende Verbindung zwischen H_2SO_4 und Morin.[9] Führt man aber den Prozeß bei Gegenwart von Wasser durch, so erhält man als Endprodukt desselben die Morinsulfosäure.

Bei der Darstellung dieses Präparates benütze ich die von Benedikt und Hazura[10] angegebene Vorschrift.

Nach derselben erhält man ein im trockenen Zustand gelbes Pulver. Unter dem Mikroskop sind man einzelne größere Kristallaggregate neben vielen äußerst feinen Kristallnadeln. Die Morinsulfosäure ist im Gegensatz zum Morin schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich; sie gibt im gelösten Zustand mit Al-Salzlösungen eine starke Fluoreszenzreaktion. Die Farbe des Fluoreszenzlichtes besitzt eine mehr gelb-grüne Nuance.

Die Empfindlichkeit dieser Fluoreszenzreaktion ist zumindest eine gleich große wie die der Morinreaktion. (Die Erfassungsgrenze beträgt 0,000008 mg Al pro 1 ccm.) Weiters fand ich, daß Säuren einen etwas geringeren Einfluß auf die Stärke dieser Fluoreszenzerscheinung haben, als dies bei der Morinreaktion der Fall ist. Bezüglich des Einflusses fremder Kationen ist zu bemerken, daß kein Unterschied gegenüber der Morinreaktion festzustellen ist.

---

[9] Siehe Hugo Kaufmann: „Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chem. Konst. Sammlg. chem. techn. Vorträge, XI. Seite 29.

[10] Benedikt u. Hazura: Monatshefte f. Chemie, V, p. 670 (1884).

Eine Ultrafiltration zeigte, daß es sich auch hier um eine den kolloiden Lösungen zumindest ähnliche Lösungsform handle. Der Vorteil einer Anwendung der Morinsulfosäure beim mikrochemischen Al-Nachweis gegenüber Morin liegt darin, daß sie wasserlöslich ist, wogegen man bei Morin eine alkohol. Lösung benützen muß, und dann darin, daß Säuren nicht so starken Einfluß auf das Gelingen der Reaktion haben wie bei der Morinreaktion.

Die Anwendung der Al-Morinreaktion in der mikrochemischen qualitativen Analyse.

Gewöhnlich wird im Gang der qualitativen mikrochemischen Analyse das Al nach Abscheiden der anderen Kationen als Al-Cs-Alaun identifiziert. Nun kann man diesen Nachweis dadurch überprüfen, daß man mit dem Brei der erhaltenen, ziemlich großen Alaunkristalle die Fluoreszenzreaktion durchführt. Dies geschieht am schnellsten, wenn man die Mutterlauge mittelst Filtrierpapier entfernt, den Kristallbrei noch am Objektträger in einem Wassertropfen auflöst und diesen dann in eine Kapillare, in welcher sich schon etwas Morinlösung befindet, aufsaugt, dieselbe zuschmilzt, zentrifugiert und dann im Bogenlicht beobachtet. Man kann das Al auch schon in der Vorprobe mit Sicherheit nachweisen, wenn man von der mit NH_3 oder Essigsäure neutralisierten Probe einige Tropfen zu einem Ueberschuß von Morinlösung in einen Mikrobecher gibt, gelinde erwärmt, damit sich ein eventuell entstehender Niederschlag zusammenballt und verdünnt. Läßt sich in der meist trüben Flüssigkeit eine Fluoreszenz noch nicht beobachten, so filtriert man rasch durch ein Kerzenfilter und im klaren Filtrat kommt auch die von Al-Spuren herrührende Fluoreszenz deutlich zum Vorschein.

Schließlich habe ich noch Versuche mit dieser Fluoreszenzreaktion unter Zuhilfenahme anderer Morinlösungsmittel durchgeführt. Dabei konnte ich feststellen, daß in allen Flüssigkeiten, in welchen Morin, wenn auch nur in geringem Maße, löslich ist, die Fluoreszenzerscheinung mit Al-Salzen die gleiche ist wie die bei Anwendung alkohol. Lösungen. Die Fluoreszenzreaktion gelingt daher sehr gut bei Anwendung von Lösungsmitteln, wie Aceton und Amylalkohol, minder gut bei Anwendung von Glyzerin und Chloroform, denn in diesen beiden ist Morin nur wenig löslich. Im Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist Morin unlöslich, daher sind diese Lösungsmittel für die Ausführung der Fluoreszenzreaktion unbrauchbar.

Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse. II.[1]

Von F. Feigl, Wien.

(Aus dem Laboratorium des 2. chem. Univ.-Inst.)

5. Nachweis von P_2O_5 mit $(NH_4)_2MoO_4$ und $SnCl_2$.

Dieser Nachweis beruht darauf, daß $(NH_4)_2MoO_4$ und das komplexe Salz $(NH_4)_3PO_4 . 12\,MoO_3$ sich bei der Reduktion mit $SnCl_2$ ganz verschieden verhalten. Während die erste Verbindung bis zu den braunen Oxyden des dreiwertigen Molybdäns reduziert wird, verläuft bei der komplexen Verbindung die Reduktion bloß bis zur Bildung des sogenannten „Molybdänblau" (fünfwertiges Mo). Da sich das Mo-Blau mit Amylalkohol ausschütteln läßt, so wird dadurch ein Nachweis möglich, wie er schon früher beim As beschrieben wurde.[2]

Die auf P_2O_5 zu prüfende Lösung (die frei von As_2O_5 sein muß) wird mit $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung und hierauf mit einem Ueberschuß von stark salzsaurer $SnCl_2$-Lösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen wird die Lösung durch die Bildung von Reduktionsprodukten des überschüssigen Molybdäns gelb bis braun gefärbt. Wird die erkaltete Lösung mit Amylalkohol kräftig durchgeschüttelt, so färbt sich die alkoholische Schichte bei Anwesenheit von P_2O_5 intensiv kornblumenblau.

Erfassungsgrenze[3] . . . . . 0,79 [F_1]

Empfindlichkeit 1:1,250.000

Nach orientierenden Versuchen ist die Blaufärbung dem P_2O_5-Gehalt proportional; demnach dürfte sich auf diesen Nachweis auch eine kolorimetrische Messung der P_2O_5 gründen lassen.

6. Nachweis von Magnesium mit Diphenylcarbazid.

Das Diphenylcarbazid, $OC\begin{matrix}\diagup NH-NHC_6H_5\\ \diagdown NH-NHC_6H_5\end{matrix}$ ist ein spezifisches Reagens auf Elemente der 2. Gruppe des periodischen Systemes. Mit Hilfe dieser Verbindung lassen sich Spuren von Mg-Salzen, zum Beispiel im Wiener Hochquellenleitungswasser, auf folgende Weise erkennen: die zu prüfende Lösung wird mit einer alkoholischen, KOH-alkalischen Lösung von Dyphenylcarbazid versetzt, aufgekocht und filtriert; dabei wird das Mg in eine komplexe, unlösliche und intensiv rot gefärbte Diphenylcarbazid-Verbindung

[1] Siehe diese Zeitschrift, I, 75 bis 78, 1923.

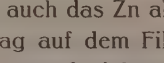
[2] Diese Zeitschrift, I, 16, 1923.

[3] Ueber diese Bezeichnung, s. F. Feigl, diese Ztschft., I, 6, 1923.

übergeführt,[4] die auf dem Filter zurückbleibt, während sich das K-Diphenylcarbazid mit heißem Wasser vollständig auswaschen läßt.

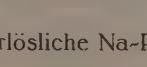
Diese Reaktion ist auch geeignet, das $MgNH_4PO_4$ zu identifizieren; bekanntlich kommt es im systematischen qualitativen Analysengang zuweilen vor, daß mit oder an Stelle des Mg bei der phosphatischen Fällung das Mn, zuweilen auch das Zn als Phosphat ausfällt. Es genügt dann den Niederschlag auf dem Filter mit der Diphenylcarbazidlösung zu übergießen, worauf sich nur bei Anwesenheit von Mg ein durch heißes Wasser nicht entfärbbarer roter Körper bildet.

7. Nachweis von Bi mit Pyrogallol und Tribrompyrogallol.

Daß sich Sb in HCl-saurer Lsg mit Pyrogallol als  auch bei Gegenwart von As und Sn nachweisen und quantitativ bestimmen läßt, wurde bereits früher beschrieben.[5] Wie neuerdings mit stud. H. Ordelt festgestellt werden konnte, gilt das gleiche auch vom Bi. In HNO_3-saurer Lösung von Bi-Salzen erhält man auf Zusatz von Pyrogallol eine quantitative krystalline orangegelbe Fällung von .

Die Erfassungsgrenze dieser Reaktion ist 71 µg/ccm, wenn nach erfolgter Abscheidung mit Aether ausgeschüttelt wird, wodurch der Niederschlag unterhalb der Aetherschichte eine gelbe Zone bildet Auch mit Tribrompyrogallol läßt sich das Bi in gleicher Weise erkennen, wobei gemäß dem schwereren Molekül auch der Nachweis empfindlicher wird, indem dann die Erfassungsgrenze bloß 8 µg/ccm beträgt. Der Vorteil dieses Bi-Pyrogallol-Nachweises beruht vornehmlich darauf, daß die Anwesenheit von Pb denselben in keiner Weise beeinträchtigt.[6]

8. Nachweis von Ba und Sr mit rhodizonsaurem Natrium.[7]

Das wasserlösliche Na-Rhodizonat,  bildet

[4] Siehe F. Feigl, Mh. 45, 63, 1924.

[5] F. Feigl, loc. cit.

[6] Ueber die quantitative Bestimmung des Bi und Trennung von Pb mit Hilfe von Pyrogallol wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

[7] Dieses Reagens wurde mir von den Höchster Farbwerken G. m. b. H. überlassen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

in der Gruppe der Erdalkali- und Alkalisalze nur mit $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ rot gefärbte Niederschläge. Die Umsetzungen sind in neutraler Lösung so deutlich, daß der Nachweis von Ba und Sr als Tüpfelreaktion geführt werden kann, indem auf Filtrierpapier zuerst ein Tropfen der Probelösung und hierauf ein Tropfen Na-Rhodizonat gebracht wird.

Ba-Rhodizonat	0,25 [T]
Empfindlichkeit	1:210.000
Sr-Rhodizonat	0,45 [T]
Empfindlichkeit	1:110.000

9. Nachweis von Ba neben Sr als Rhodizonat.

Wie vorstehend beschrieben, liefern sowohl Ba als auch Sr Salze mit Na-Rhodizonat gefärbte Niederschläge; als Eprouvettenreaktion sind beide Rhodizonate selbst in verdünnter Salzsäure glatt löslich. Die bei der Durchführung als Tüpfelreaktion auf dem Filtrierpapier entstehenden Niederschläge verhalten sich jedoch gegen H Cl durchaus verschieden, indem der Ba-Niederschlag nicht verschwindet, sondern scharlachrot wird, während der Sr-Niederschlag sofort gelöst wird. Dieses abweichende Verhalten des Ba-Rhodizonates ist möglicherweise auf eine noch nicht aufgeklärte kapillarchemische Wirksamkeit des Filtrierpapieres zurückzuführen.

In einer Lösung von $Ba\,Cl_2$ und $Sr\,Cl_2$, die im ccm 0,000.007 g Ba und 0,00037g Sr enthielt (Ba : Sr = 1:53), lassen sich als Tüpfelreaktion bei Behandlung mit H Cl (1 : 100) noch 0,53 µg Ba erfassen, was einer Empfindlichkeit 1 : 150.000 entspricht.

10. Nachweis von Sr neben Ba als Rhodizonat.

Das unlösliche $Ba\,Cr\,O_4$ ist gegen Na-Rhodizonat unwirksam, während das in Wasser beträchtlich lösliche $Sr\,Cr\,O_4$ sich mit diesem Reagens umsetzt. Auf Grund dieses Verhaltens läßt sich folgender Tüpfelnachweis des Sr neben Ba mit Rhodizonat durchführen: auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung gebracht und 1 Tropfen $K_2\,Cr\,O_4$-Lösung aufgetragen, wodurch das Ba als Chromat fixiert wird. Tüpfelt man nun mit Na-Rhodizonat an, so erscheint der braune Sr-Rhodizonatfleck.

In einer Lösung von $Ba\,Cl_2$ und $Sr\,Cl_2$, die im ccm 0,0660 g Ba und 0,00007 g Sr enthielt (Sr : Ba = 1:84), gelingt der Sr-Nachweis noch ausgezeichnet, was einer Erfassungsgrenze von 3,9 [T] entspricht.

Es empfiehlt sich, bei den hier beschriebenen Erdalkalinachweisen stets mit einer frisch bereiteten Rhodizonatlösung zu arbeiten.

Kurze Mitteilungen zur quantitativen Mikroanalyse.

Von J. Pollak.

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie, Techn. Hochschule, Wien.)

Es ist bei quantitativen mikroanalytischen Bestimmungen sehr häufig erforderlich, nach vorhergegangener Fällung das Proberöhrchen zu erhitzen, um durch Wärmeströmung eine gute Mischung der Reagenzflüssigkeit mit der Probe zu erreichen. Die Uebelstände, die sich besonders bei Verwendung englumiger Fällungsröhrchen dabei einstellen können, indem leicht Verluste durch Verspritzen entstehen, sowie um die Fehler zu vermeiden, welche eventuell durch Siedeverzug bei alkoholischen Flüssigkeiten eintreten, brachten den Gedanken näher, eine andere Möglichkeit heranzuziehen, durch welche ein zu starkes Erhitzen der Probeflüssigkeit vermieden, eine gute Mischung des Reaktionsgemisches aber doch erreicht wird.

Das Rühren mittels eines Mikrorührers erscheint bei Fällungsröhrchen nicht zweckmäßig, da dieselben ein nachträgliches quantitatives Abspülen zwecks Reinigung erfordern und eine Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens bewirken, die ja womöglich vermieden werden soll.

Eine gute Durchmischung läßt sich nur beim mikroanalytischen Arbeiten durch Einleiten von Luft bewerkstelligen, was bei den verschiedensten Niederschlägen, unter anderem Halogensilber, Nickeldimethylglyoxim, Benzoinoximkupfer und anderen erprobt werden konnte.

Der Hauptvorteil besteht nun darin, daß man das zur Filtration der Niederschläge dienende Heberrohr (F. Pregl) gleichzeitig zum Einleiten der Luft benützt.

Daß die verwendete Luft vorerst gereinigt werden muß, bevor sie in die Probelösung eintritt, versteht sich von selbst. Staubteilchen und Körper, welche die Probe nachteilig beeinflussen, wie in der Luft enthaltenes Halogen oder CO_2 werden durch ein Schutzröhrchen zurückgehalten, welches dementsprechend beschickt ist. In vielen Fällen konnte so ein Erhitzen des Reaktionsgemisches überhaupt vermieden werden, denn beim Einleiten von Luft genügt dann meist ein ganz gelindes Erwärmen.

Im folgenden sei die Apparatenanordnung beschrieben, die aus der Figur selbst ersichtlich ist.

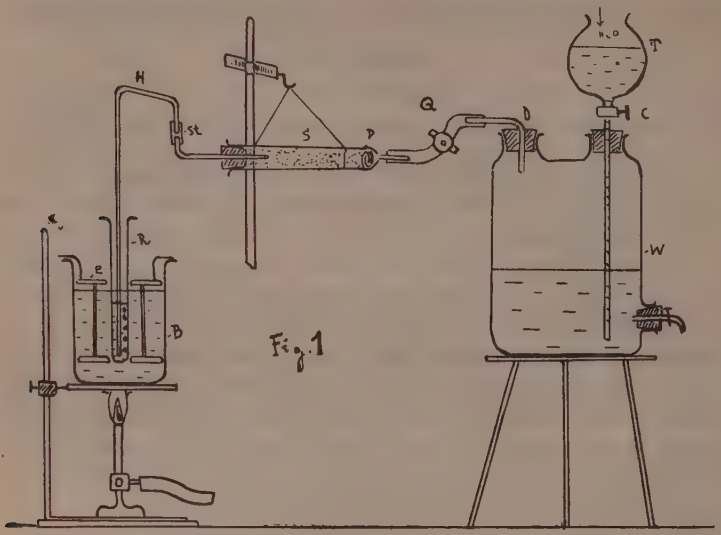


Fig. 1.

Das vorher gründlich mit Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol gereinigte Heberrohr H wird vorsichtig in die Fällungsröhre R eingesenkt, welche in einem Waserbadeinsatz E sitzt. Das Ganze befindet sich in einem größeren Becherglas B, welches Wasser enthält, dessen Temperatur durch Erwärmen mittels eines Brenners beliebig reguliert werden kann.

Das Heberrohr H steht mittels Schlauchstück St mit dem Schutzrohr S in Verbindung. Letzteres hat den Zweck, die Luft, aus der Wulffschen Flasche W kommend, vollkommen zu reinigen.

Am rechten Ende des Schutzrohres befindet sich ein Wattepfropf, der eventuelle mitgerissene Staubteilchen aufhält. Für Halogeneinigung folgt dann eine Füllung von Asbestwolle, welche mit Silbernitrat imprägniert ist. Oeffnet man nun den Hahn C am Scheidetrichter, der mit Wasser gefüllt ist, so dringt dieses in die Flasche ein und verdrängt ein entsprechendes Volumen Luft, das notgedrungenerweise durch die Röhre D entströmen muß. Der Schraubenquetschhahn Q dient zur Regelung des Luftstromes, und zwar läßt man nie mehr als 2 bis 3 Bläschen in der Sekunde bei k durch die Probeflüssigkeit streichen. Das Einsenken des Heberrohres H geschieht erst dann, wenn schon Luft durchstreicht, da so verhindert wird, daß die Flüssigkeit, sowie Nieder-

schlagsanteilchen im Inneren des Heberrohres aufsteigen. Dies muß auch nach Ausschaltung der ganzen Apparatur beachtet werden und zu diesem Zwecke schließt man das kurze Ende des Heberrohres, welches das Schlauchstück St trägt, mittels Quetschhahn ab, bevor man das Schutzrohr entfernt. Dadurch steht das Heberrohr in der Flüssigkeit unter Druck und das Aufsteigen von Flüssigkeitsanteilen im Innern desselben wird verhindert. Die Filtration wird dann in der üblichen Weise vorgenommen.

Der Wasserbadeinsatz.

Nachdem sich dieses Apparatchen (Fig. 1, E) in vielen anderen Fällen, wo es sich darum handelte, mehrere Fällungsröhrchen gleichzeitig unter den gleichen Bedingungen zu erwärmen und zu beobachten, gut bewährte, so soll mit Fig. 2 eine nähere Beschreibung desselben gegeben werden.

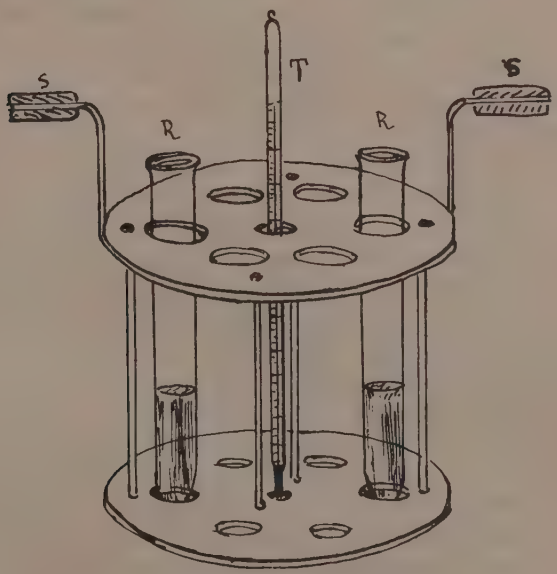


Fig. 2.

Im wesentlichen besteht der Wasserbadeinsatz aus zwei gleichgroßen, kreisrunden Scheiben aus Messingblech (90 mm Durchmesser), welche durch vier 5 bis 6 cm lange Messingstifte übereinander zusammengenietet sind, so daß die in der oberen Scheibe ausgeschnittenen kreisrunden Oeffnungen (12 bis 12 mm Durch-

messer) senkrecht über den kleineren Löchern (Durchmesser 0,1 bis 0,5 mm) der unteren Scheibe stehen. Der Einsatz ist für 6 Fällungsröhrchen eingerichtet und enthält im Mittelpunkt der Scheiben noch eine Ausnehmung, um ein Thermometer anbringen zu können. Wie aus der Abbildung ersichtlich, sind links und rechts noch 2 Henkel angenietet, an deren rechtwinkelig gebogenen Enden man tunlichst zwei Kautschukschlauchstücke anbringt, um einen Schutz des Glases gegen das Metall zu erzielen. Das ganze Apparatchen hängt in einem Becherglas, welches mit Wasser gefüllt ist und in beliebiger Weise erwärmt werden kann.

Ueber die Fortschritte der Mikrochemie.[1]

II. Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1911 und 1912.[2]

Von F. Emich.

Das vorliegende Referat bildet die Fortsetzung des 1911 erstatteten Berichtes[3] „Ueber die Forischritte der Mikrochemie seit H. Behrens". Wir brauchen deshalb wohl kaum darauf hinzuweisen, daß hierbei unter „Mikrochemie" das Studium chemischer Erscheinungen an kleinen Stoffmengen verstanden wird. Diese Umgrenzung dürfte erlaubt sein,[4] weil die Werke, welche „mikrochemische Analyse" und „mikrochemische Reaktionen" betreffen, zu einer solchen Auffassung drängen; es scheint auch, daß sie bei den engeren Fachgenossen keinen Widerspruch erfahren hat, sondern im Gegenteil mehrfach benutzt worden ist. Daß die Bezeichnung „kleine Stoffmengen" eine Unsicherheit enthält, versteht sich, aber ich meine, daß diese nicht größer ist als bei vielen anderen Abgrenzungen. H. Behrens hat in der Regel mit „Tropfen" und „Tröpfchen" gearbeitet und das Mikroskop zwar meistens, aber durchaus nicht immer zur Charakterisierung der Erkennungsformen verwendet. Wenn dann in der Folge die Mikrowagen zur Ausführung von quantitativen Bestimmungen benutzt wurden, so erschien die Einbeziehung der betreffenden Methoden in die „Mikrochemie" naheliegend. Selbstverständlich kann der weiteren Entwicklung der Nomenklaturfrage (deren Bedeutung an sich eine recht kleine ist) nicht vorgegriffen werden, es scheint mir nur, daß man unter „Mikrochemie" schlechthin doch nur einen Teil der Chemie verstehen kann, ebenso wie etwa „Elektrochemie", „Kolloidchemie", „Radiochemie" usw. bestimmte Gebiete unserer Disziplin bezeichnen. — Wir mußten uns diese Abschweifung erlauben, weil O. Tunmann in seinem hübschen Vortrage auf der Naturforscherversammlung in Karlsruhe[5] bemerkte, daß der Begriff „Mikrochemie" neuerdings etwas Unbestimmtes erhalten habe; er werde von verschiedenen Seiten in verschiedenem Sinne gebraucht,

[1] Siehe Mikrochemie II 3/4, 52.

[2] Cöthener Chem.-Ztg. 1913, Nr. 143, 146, 147, 148.

[3] Chem.-Ztg. 1911, S. 637 u. 663.

[4] Vergl. den Zusammenfassenden Vortrag Ber. d. D. chem. Ges. 1910, Bd. 43, S. 10; Chem.-Ztg. 1909, S. 1260.

[5] Chem.-Ztg. 1911, S. 1103.

da die Botaniker unter „Mikrochemie" seit langer Zeit das Studium chemisch-mikroskopischer Reaktionen verstehen. Tunmann schlägt deshalb vor, in diesem letzteren Falle von „Pflanzenmikrochemie" zu sprechen, die passend wieder in einen reinen und angewandten Teil gegliedert werde. Dieser Vorschlag, der sich teilweise mit schon bestehenden Gepflogenheiten deckt — man vergleiche Oswald Richters umfangreiches Referat[6] über die Fortschritte der botanischen Mikrochemie oder A. B. Macallums Beitrag über die Methoden der biologischen Mikrochemie[7] — scheint recht beachtenswert.

Die Gliederung des Stoffes entspricht im folgenden etwa der in meinem „Lehrbuch der Mikrochemie"[8] durchgeführten; im ersten Teil wird die Eigenschaftsermittlung behandelt, im zweiten deren Anwendung auf die mikrochemische Analyse. Auf einige zusammenfassende Darstellungen, welche von dem steigenden Interesse an dem Gebiete Zeugnis geben, sei an dieser Stelle[9] aufmerksam gemacht.

I. Allgemeine Mikrochemie.

A. Mikroskop; Ermittlung von linearen Dimensionen, Volumen, Masse. Die außerordentliche Vollkommenheit des modernen Mikroskops läßt es erklärlich erscheinen, daß sich die in der letzten Zeit erreichten Verbesserungen, soweit sie für uns in Betracht kommen, vorwiegend auf die mikroskopischen Nebenapparate beziehen, die z. T. Gegenstand der späteren Kapitel sind. In einer Hinsicht scheint allerdings noch eine bessere Ausnutzung des menschlichen Sehorgans denkbar und anstrebenswert, indem das fast allgemein geübte Mikroskopieren mit einem Auge noch keine ideale Arbeitsweise darstellt. Wenn daher J. Amann[10] neuerdings auf die Vorteile der binokularen Instrumente hinweist, so ist dies gewiß gerechtfertigt. Speziell beim Durchmustern von Pulvern, aus welchen einzelne Partikelchen

---

[6] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 22, S. 194—261, 369—411.

[7] Abderhalden, Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden V, S. 1099—1147. Berlin und Wien, 1912.

[8] Wiesbaden, 1911; das Werkchen wird im folgenden kurz „Lehrbuch" genannt.

[9] E. Sommerfeldt, Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 28, S. 183; A. Prenant, Journ. de l'Anat. et Physiol. Bd. 46, S. 343; J. Donau, Mikrokosmos Bd. 5, S. 232; Bd. 6, S. 277; Bd. 6, S. 81, 130, 302.

[10] Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1911, Bd. 49, S. 75.

herausgesucht werden sollen, und bei der Herstellung von Dauerpräparaten, leistet es nach meinen Erfahrungen unschätzbare Dienste.[11] Auf eine Reihe weiterer Arbeiten kann nur kurz verwiesen werden,[12] ebenso auf den zusammenfassenden Vortrag von Haller über das Mikroskop in der Praxis des Chemikercoloristen[13] und auf das ausführliche Referat von E. Sommerfeldt über die Fortschritte im Bau mineralogischer und metallographischer Mikroskope.[14] An selbständigen Werken empfehlen wir etwa W. Scheffer, Wirkungsweise und Gebrauch des Mikroskops (Leipzig 1911); F. Rinne, Elementare Anleitung zu kristallogr.-opt. Untersuchungen, vornehmlich mit Hilfe des Polarisationsmikroskops (Leipzig 1912), H. Siedentopf, Uebungen zur wissenschaftl. Mikroskopie, Heft 1: Dunkelfeldbeleuchtung (Leipzig 1912).

Ueber Kalibrierung dünnster Röhrchen berichtete Th. R. Merton;[15] sein Verfahren besteht in der Bestimmung des Leitungswiderstandes von eingefülltem Quecksilber, wobei sich eine Genauigkeit bis auf einige Promille erzielen läßt. S. C. Lind

---

[11] Vergl. Lehrbuch, S. 5, 63, 203.

[12] W. Thörner (Vergleichsmikroskop), Chem.-Ztg. 1912, S. 781; C. Hartwich und A. Wichmann (Zählkammer als Hilfsmittel zur quant. Ermittlung von Verfälschungen), Arch. Pharm., Bd. 250, S. 452; C. Metz (Stufenmikrometer), Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 29, S. 72; M. Wolff (Beiträge zur wissenschaftl. Mikrophotogr.), daselbst Bd. 29, S. 145; W. J. Dilling (Apparat z. Herst. v. Mikrophotogr.), Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 538; F. E. Wright (Mikrosk. z. Unters. sehr feinkörniger Präparate u. Gesteine, Zentralbl. Min. Geol. 1911, S. 555; J. Königsberger (Emittlg. submikroskop. Strukturen durch Feststellg. d Doppelbrechg. u. Beugungspolarisation), Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 28, S. 34; K. Pitzsch (Vorrichtg. z. system. Durchsuchen v. Dünnschliffen unterm Polarisationsmikroskop), Zentralbl. Min. Geol. 1912, S. 533; M. Wolff (Bogenlampe), Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 28, S. 300; E. Wychgram (Aus opt. u. Mechan. Werkstätten), daselbst Bd. 28, S. 59, 337; Bd. 29, S. 346; F. Pröll (Mikrophotogr. i. natürl. Farben), D. med. Wochenschr. 1911, S. 1659; A. Skutetzky (Mikroskop. Dauerpräparate) daselbst Bd. 36, S. 1760; Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 28, S. 385; C. Strzyzowski (Objekthalter für Kapillaren usw.), daselbst Bd. 29, S. 323; Kunz-Krause (geteilte Uhrgläser f. mikrochem. Arbeiten), Chem.-Ztg., 1912, S. 207.

[13] Färber-Ztg., Bd. 23, S. 255.

[14] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 28, S. 70.

[15] Phil. Mag. [6], Bd. 21, S. 386; nach Fortschritte der Chemie, Physik und physikal. Chem., B. 5, S. 65.

benötigte für seine radioaktiven Untersuchungen kleine Glaskügelchen von 1 bis 2 mm Durchmesser und 5 bis 10 μ Wandstärke, welche für α-Strahlen durchlässig waren. Die Herstellung erforderte gleichfalls ein besonderes Verfahren.[16]

Ueber Titrierversuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen liegt zunächst eine Fortsetzung der Arbeiten von P. Dutoit und seinen Schülern vor, wobei Bestimmungen von Kupfer-, Silber- und Halogenionen in Betracht kommen.[17] Letztere werden mit Silberlösung unter energischer Rührung und unter Anwendung des Elektrometers als Indikator gefällt. Da die Löslichkeiten von Chlor-, Brom- und Jodsilber verschieden sind, so ergibt jedes Silbersalz ein anderes Potential. Die Resultate fallen sehr genau aus, selbst wenn es sich nur um 10 bis 20 mg Chlorid im Liter handelt. Es ist möglich, Jodide bei sehr großem Chlorid- und Bromidüberschuß zu titrieren. Auf die Titrationen nach F. Pregl kommen wir unten noch zurück; an dieser Stelle sei nur dessen „Präzisionsauswaschpipette“[18] erwähnt, welche einen Fassungsraum von 0,1 bis 0,15 ccm besitzt und zum exakten Abmessen von flüssigen Stoffwechselprodukten, zum Beispiel Harn, dient. — Ueber Mikrogasanalysen sind mir zwei Arbeiten bekannt geworden; die eine betrifft neuere Erfahrungen mit den Krogh schen Apparaten, über welche ihr Erfinder berichtet,[19] die andere eine Untersuchung von H. Winterstein über Mikroblutanalysen und Mikrorespirometrie.[20] Vielleicht genügt es, wenn wir hierzu erwähnen, daß die letzteren Methoden zum Beispiel die Bestimmung der Sauerstoffmenge nach dem Ferrocyanidverfahren gestatten, wenn 50 bis 100 cmm Blut zur Verfügung stehen. Die Genauigkeit beträgt im Mittel ½%, der Maximalfehler etwa 1%.

[16] Monatsh. Chem., Bd. 33, S. 295.

[17] Chem. Zentralbl., 1911, Bd. II, S. 1962; 1912, Bd. II, S. 280.

[18] Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden V, S. 1347. Berlin und Wien, 1912.

[19] Skand. Archiv Physiol., Bd. 25, S 183.

[20] Biochem. Ztschr., Bd. 46, S. 440.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Policard A.: La Microincinération et son intérêt dans les recherches histochimiques, I. Technique. Bulletin d'Histologie etc. T. 1, 1924, S. 26 bis 33, 1. Abb.

Durch Erhitzen histologischer Präparate auf Rotglut wird die organische Substanz zerstört, während die mineralische an derselben Stelle erhalten bleibt, und so die Hauptlinien des Schnittes wiedergibt. Es werden Schnitte von frischen Organen, oder wo dies nicht geht, Gefrierschnitte nach Fixierung in Alkohol oder Formol (keine sauren oder mineralische Substanzen enthaltende Flüssigkeiten) aus Wasser, oder wenn auch die in der Gewebsflüssigkeit enthaltenen mineralischen Stoffe berücksichtigt werden sollen, direkt auf den Objektträger gebracht, bei Neigung zum Einrollen mit Löschpapier angepreßt und am besten in einem Exsikator über H_2SO_4 ganz austrocknen gelassen. Organe, die reich an Bindegeweben sind, schrumpfen in der Hitze zusammen und müssen mit Kaliumsilikat aufgeklebt werden, das aber dann selbst eine Asche gibt. Die Veraschung kann in einem gewöhnlichen Muffelofen oder über einer Bunsenflamme vorgenommen werden. Zur besseren Regulierung der Temperatur hat Verf. einen eigenen Apparat (Abb.) gebaut, bestehend aus einem 30 mm weiten Quarzrohr, umgeben von einer Spirale aus einem nicht oxydablen Metall, durch die der elektrische Strom geht, von einer Schutzhülle umgeben und in Verbindung mit einem Rheostaten, der eine sehr genaue Graduierung der Temperatur erlaubt. Erhitzt wird auf sehr dunkle Rotglut. Eine höhere Temperatur führt zu Verflüchtigung und Zersetzung oder zum Einschluß unvollkommen veraschter Substanzen in Schmelzprodukte des Glases, die auch mit jenen reagieren und Blasen bilden können. Doch kann dies zur Charakterisierung verwendet werden, und ebenso die genaue Verfolgung des Vorganges, da manche Teile der Zelle schnell, andere langsam veraschen, indem sich zum Beispiel Teere bilden. Die Kerne zum Beispiel des lymphoiden Gewebes brauchen im allgemeinen am längsten. Die veraschten Schnitte werden mit einem Deckglas bedeckt und mit Paraffin eingekittet. Untersucht werden sie auf dunklem Untergrund, mit einer starken Lichtquelle durch eine Linse schief beleuchtet, bei 50 — 120 × Vergrößerung. Die Dichte der Asche, ihr Aussehen und ihre Farbe erlauben eine nähere Bestimmung der Substanz, und der Vergleich mit einem gewöhnlich gefärbten Schnitt, am besten durch Eintragen in eine Skizze, die Lokalisation derselben. Die Ergebnisse sollen in einem nächsten Aufsatz besprochen werden.

Ref. verweist auf ein ähnliches Verfahren von Schoeller (Mikroveraschung, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Jg. 55, S. 2191—2192, 1922), der angefeuchteten Sauerstoff durch das Rohr leitet, wobei ein eigentliches Glühen niemals erforderlich ist. V. Patzelt.

A. Pamfilov u. W. Jofinow: Zur mikrochemischen Perchloratbestimmung. Chem.-Ztg. 1924, 541.

Zum Nachweis des Perchlorats in elektrolytischen Bädern, das heißt bei Anwesenheit großer Mengen von Chlorid und Chlorat, wird die von H. Behrens vorgeschlagene Reaktion, der Bildung von Rubidiumperchlorat-Kristallen, die durch Kaliumpermanganat rosarot gefärbt werden, mit Erfolg verwendet. Es können noch Mengen bis zu 0,1% nachgewiesen werden. Strebinger.

H. Häusler: Ueber gewichtsanalytische Bestimmungen mit dem Filterstäbchen. Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 64, 361.

Beschreibung der Arbeitsmethoden unter Anwendung der Emichschen Filterstäbchen, aus Glas, Quarz und Platin. Diese Arbeitsweise ist auch für Makrozwecke geeignet. Strebinger.

A. Benedetti-Pichler. Mikroversuche über quantitative Trennungen. Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 64, 409.

Unter Benützung des Filterstäbchens von F. Emich werden eine Silber-Kupfer-Trennung, eine Kalzium-Magnesium-Trennung und eine Kalium-Natrium-Trennung beschrieben. Auch wird ein Mikro-Rührer angegeben. Strebinger.

Bücherschau.

Mikrochemisches Praktikum von F. Emich, Graz. Verlag J. B. Bergmann, 1924, München.

Dem Autor F. Emich verdanken wir die erste zusammenfassende Darstellung über Mikrochemie — das „Lehrbuch der Mikrochemie" — welches 1911 erschien und leider bereits vergriffen ist. Um so mehr ist es zu begrüßen, daß der als Fachautorität bekannte Autor es unternommen hat, seine reiche praktische Erfahrung in Gestalt eines „Mikrochemischen Praktikums" der Allgemeinheit zugänglich zu machen, da seit den bahnbrechenden Arbeiten F. Pregls auf dem Gebiete der quantitativen organischen Mikroanalyse und der Verleihung des Nobelpreises an F. Pregl das Interesse der Chemiker an mikrochemischer Methodik und Arbeitsweise naturgemäß allgemein erweitert wurde.

Das vorliegende Buch zerfällt in zwei Teile, im ersten sind ganz allgemein Apparate und Methoden geschildert, wobei als bemerkenswerte Neuerung die von dem Autor erdachte Arbeitsweise mit dem „Saugstäbchen" angeführt sein soll, ein Tauchfilterchen, welches gestattet, bei einer quantitativen Fällung den Niederschlag samt dem Fällungsgefäß zur Wägung zu bringen. Die von F. Pregl zur quantitativen Filtration von Niederschlägen angegebene automatische Filtration mit Hilfe des Halogenfilterröhrchens, welche sich auch für andere Niederschläge sehr bewährt hat, ist im Buche leider nicht beschrieben. Aus historischen Gründen ist sicher das Donausche Filterschälchen erwähnenswert, doch ist dieses eigentlich der Nernstwage angepaßt worden und kann heute durch den von F. Pregl beschriebenen Mikro-Neubauertiegel mit Vorteil zweckmäßig ersetzt werden, so daß auch dieser in der nächsten Auflage des Werkchens aufgenommen werden müßte. Sehr empfehlenswert ist die vom Autor erwähnte Fixierung der Mikrowage auf der Konsolplatte. Im zweiten speziellen Teile wird an der Hand einer Reihe von Uebungsbeispielen der Praktikant mit den wichtigsten qualitativ-anorganischen und -organischen Reaktionen bekannt gemacht, wobei bei ersteren auch mit Recht Trennungen geübt werden, da ja die qualitative Mikroanalyse sehr zweckmäßig und mit viel Erfolg in Verbindung mit dem üblichen Makrogang praktisch zur Anwendung kommt, insbesonders wenn es sich um den Nachweis von Spuren in der Makroanalyse handelt. Einige Beispiele der wichtigsten Methoden der Mikro-, Gewichts-, Maß- und Elektroanalyse zeigen, daß auch auf diesen Gebieten die Mikro-Methodik erfolgreich angewendet werden kann. Von Uebungsbeispielen aus der Pregl schen quantitativen organischen Mikroanalyse wurde Abstand genommen, wie der Autor im Vorworte erwähnt, da das bekannte Preglsche Lehrbuch eine erschöpfende Anleitung hiezu bietet. Da auch der Verlag zur guten Ausstattung des Buches beigetragen hat, darf dieses ausgezeichnete Praktikum in keinem Laboratorium fehlen, in welchem mikroanalytische Arbeiten durchgeführt werden.

R. Strebinger.

Eigentümer, Herausgeber und verantw. Redakteur: Ing. J. HELLMANN, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Buchdruckerei und Zeitungsverlag G. Davis & Co., Wien, IX. Pramergasse 28. — Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.